



TITLE:

Development of Novel Photocatalysts and
Co-catalysts for Photocatalytic Conversion
of CO₂ by H₂O(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Pang, Rui

CITATION:

Pang, Rui. Development of Novel Photocatalysts and Co-catalysts for Photocatalytic Conversion of CO₂ by H₂O. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21789>

RIGHT:

許諾条件により要旨は2019-04-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	龐 瑞
論文題目	Development of Novel Photocatalysts and Co-catalysts for Photocatalytic Conversion of CO ₂ by H ₂ O（H ₂ O を電子源とする CO ₂ の光還元活性を示す光触媒および助触媒の開発）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本博士学位論文は、二酸化炭素（CO₂）の光還元活性を示す不均一系光触媒および助触媒の合成・特性評価・光触媒活性評価に関する一連の研究をまとめている。CO₂ の光還元は温室効果ガスの一つである CO₂ を CO へと変換する重要な研究テーマである。本研究の主目的は CO₂ の光還元活性を示す光触媒および助触媒を見出すことである。CO₂ の光還元において H₂O を電子源として利用するためには、競争的に進行する H₂O の光還元による水素生成を抑制する必要がある。本研究では、選択的に CO₂ の光還元のみ進行可能な光触媒材料の探索および助触媒材料の開発を中心に行っており、その概要は以下の通りである。</p> <p>第 1 章では、SrNb₂O₆ と Sr₂Nb₂O₇ に助触媒として Ag を修飾すると H₂O を電子源とする CO₂ の光還元が進行することを見出した。SrNb₂O₆ は Sr₂Nb₂O₇ に比べて大幅に高い CO の生成速度（51.2 μmol h⁻¹）及び CO への選択性（97.9%）を示した。また、この反応では量論に基づく O₂ の生成速度（24.8 μmol h⁻¹）を観察しており、H₂O が電子源として働いていると結論した。SrNb₂O₆ の合成法について検討したところ、固相法やソルボサーマル法ではほとんど活性を示さないにもかかわらず、フラックス法を用いて合成した SrNb₂O₆ は高い活性を示した。さらに、¹³CO₂ を用いた同位体実験において、還元生成物として ¹³CO が検出された。すなわち、気相より導入した CO₂ が CO へと変換していると結論した。</p> <p>第 2 章では、炭素源として様々な重炭酸塩を用いて Ag/SrNb₂O₆ 上で CO₂ の光還元の光触媒性能を調べた。特に、電子源として NH₄HCO₃ を用いた場合においては、CO の生成速度が 287 μmol h⁻¹ に達し、その時の CO への選択性は 94.1%であった。また、緩衝剤である HCO₃⁻ の効果を調べるために、HCO₃⁻ の濃度に関する検討を行い、HCO₃⁻ ではなく HCO₃⁻ 由来の CO₂ 分子が還元されていることを突き止めた。さらに、HCO₃⁻ には光触媒表面の CO₂ 由来の吸着種を増加させ、逆反応を抑制する効果があることを見出した。</p> <p>第 3 章では、H₂O を電子源とする CO₂ の光還元において極めて効果的に機能する Ag-Cr コアシェル型助触媒を見出した。Ag/Ga₂O₃ は極めて高い光触媒能を有するにもかかわらず、この光触媒を用いて H₂O を電子源とする CO₂ の光還元を行うと CO はほとんど生成せず、主生成物は H₂O の光分解由来の H₂ であった。Ag/Ga₂O₃ に Cr を担持した Ga₂O₃</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	龐 瑞
<p>（Ag@Cr/Ga₂O₃）を用いると、CO への選択性が 38.9%から 83.8%まで向上した．X 線吸収分光（XAFS）による構造解析から、Ag 種は Ag⁰（金属種）であり、Cr 種は Cr(OH)₃·xH₂O であると結論した．¹³CO₂を用いると ¹³CO のみが生成するため、導入した CO₂ が CO へと還元されていると結論した．</p> <p>第 4 章では、第 3 章に引き続いて Ag-Cr コアシェル型助触媒について検討を行い、各種構造解析の結果から、Cr 層の機能について議論した．透過型電子顕微鏡（TEM）によって、数ナノメートルの Cr の薄い層が数十から数百ナノメートルの Ag 粒子を覆っている様子が観察された．TEM より観察された Cr 層の厚さと CO および H₂ の生成速度の関係を調べたところ、H₂ の生成速度は Cr 層の厚さが増加するにしたがって減少したが、一方で CO の生成速度は 2.9 nm を頂点とする山形の依存性を示した．これは CO₂ の光還元最適 Cr 層の厚さが存在していることを示唆している．反応前後の試料の XAFS 測定の結果より、Cr 種は Cr(OH)₃·xH₂O から Cr(OH)_x(CO₃)_y へと変化することが明らかとなった．Cr 層の厚さおよび Ag の担持量の最適化の結果、CO の生成速度は 525.3 μmol h⁻¹ に達し、CO への選択性は 85.2%を示した．Ag-Cr コアシェル型助触媒は本研究で用いられた Ga₂O₃ 光触媒だけではなく他の光触媒を用いても活性・選択性の向上が確認された．</p> <p>第 5 章では、Ag-Cr コアシェル型助触媒を担持した光触媒を用いると、H₂O を電子源とする CO₂ の光還元において、CO の生成速度が徐々に低下する理由について検討を行った．Ag ナノ粒子上に覆われている Cr 層は、緩衝剤である NaHCO₃ 溶液中で光照射を行うと、Cr³⁺から Cr⁶⁺へ酸化され、結果として水溶液中へと溶解することが明らかとなった．高活性・選択性を保つためには、Cr 層の酸化を抑制する必要があると結論した．</p> <p>第 6 章では、第 3 章から第 5 章まで取りあつかってきた Ag@Cr/Ga₂O₃ に Ca 種を添加すると、CO の生成速度・CO への選択性・これらの安定性が著しく向上することを見出した．各種構造解析の結果から、Ca 種は CaO または CaGa₄O₇ として表面上に存在し、高い CO₂ 吸着能があることがわかった．本研究で作成した Ag@Cr/CaO/Ga₂O₃-CaGa₄O₇ は CO の生成速度は 835 μmol h⁻¹ に達し、CO への選択性は 94.5%を示した．さらに、Ca 添加による活性・選択性向上により CO への選択性を制御するには活性点近傍の CO₂ 濃度を高めることが重要であるという知見が得られた．</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、二酸化炭素 (CO_2) の光還元活性を示す不均一系光触媒と助触媒の合成と特性評価及び触媒活性評価に関する一連の研究成果であり、主な成果は以下の通りである。

1. SrNb_2O_6 光触媒の水中での CO_2 の光還元活性

フラックス法を用いて調製した SrNb_2O_6 ナノロッドに助触媒として Ag を修飾すると H_2O を電子源とする CO_2 の光還元が進行することを見出した。 SrNb_2O_6 ナノロッドは異方性を持つため、還元と酸化のそれぞれに寄与する活性点を分離することができ、結果として高い活性を示すと結論した。さらに、緩衝材として重炭酸イオン (HCO_3^-) を用いると、 CO への高い選択性を示すことを見出した。 HCO_3^- が直接還元されているわけではなく、 HCO_3^- との平衡で水中に存在している CO_2 分子が還元されていることを突き止めた。

2. コアシェル型 Ag-Cr 助触媒による CO_2 の光還元活性の向上

H_2O を電子源とする CO_2 の光還元において極めて効果的に機能する Ag-Cr コアシェル型助触媒を見出した。各種のブランクテストの結果より、Ag-Cr 助触媒においては、Ag が CO_2 の光還元の活性点として機能し、一方で Cr 種は CO_2 由来の吸着種を増加させ、逆反応を抑制する効果があることを見出した。Ag-Cr コアシェル型助触媒は本研究で用いられた Ga_2O_3 光触媒だけではなく他の光触媒を用いても活性・選択性の向上が確認された。

3. Ga_2O_3 への Ca 添加による光触媒活性および CO への選択性の向上

電荷分離で生成した電子の H_2 および CO への選択性を制御するため、触媒上の活性点近傍の CO_2 濃度を制御することを検討した。活性点近傍の CO_2 濃度を高めるために、 Ga_2O_3 に Ca を表面に添加すると、 CO への選択性が大幅に向上した。各種の構造解析の結果から、Ca 種は CaO と CaGa_4O_7 として表面上に存在していることを明らかにした。活性向上は CaO と CaGa_4O_7 の両方が Ga_2O_3 表面上に存在した場合に顕著であり、2つの種が協奏的に機能していると結論した。

本論文は、新規の CO_2 の光還元システムの構築に成功し、また光触媒活性の大幅な向上を達成した。単に活性の高い光触媒系を見出すだけではなく、反応メカニズムの解明にも大きく貢献をしている。得られた研究結果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 2 月 18 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。